

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **09-230537**(43)Date of publication of application : **05.09.1997**

(51)Int.Cl.

G03C 1/795
B29C 55/12
C08J 7/00
C08J 7/04
G03C 1/81
// C08J 5/18

(21)Application number : **08-036471**(71)Applicant : **KONICA CORP**(22)Date of filing : **23.02.1996**(72)Inventor : **NAKAJIMA AKIHISA**
TAKADA MASATO**(54) PHOTOGRAPHIC SUPPORT**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photographic support superior in mechanical strength and dimensional stability and low in tendency to have curling even in the case of reducing the diameter of a spool and freed from conveyance trouble.

SOLUTION: The photographic support made of a biaxially stretched polyester film is heat-treated at a temperature of $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ for ≥ 2 sec after undercoating and drying and before emulsion coating, and then, heat-treated at a temperature of $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ to $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ for 5sec, and the support is cooled to a room temperature at average cooling speed of $1000^{\circ}\text{C} - 1^{\circ}\text{C}$ per min and the above-mentioned polyester comprises ethylene-terephthalate units as main components.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230537

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int. CL ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/795			G 0 3 C 1/795	
B 2 9 C 55/12			B 2 9 C 55/12	
C 0 8 J 7/00	3 0 1		C 0 8 J 7/00	3 0 1
7/04	C F D		7/04	C F D G
G 0 3 C 1/81			G 0 3 C 1/81	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-36471

(22) 出願日 平成8年(1996)2月23日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

(72) 発明者 中島 彰久

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 高田 昌人

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(54) 【発明の名称】 写真用支持体

(57) 【要約】

【課題】 優れた機械的強度、寸法安定性を有し、かつ巻芯を小径化しても巻癖カールがつかにくい、搬送不良のない優れた写真用支持体を提供する。

【解決手段】 2軸延伸されたポリエステルフィルムからなる写真用支持体に於いて、該支持体が下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのちに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体、該支持体を変遷まで冷却する際の平均冷却速度が $1000^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であり、前記ポリエステルがエチレン-テトラフル酸エステルユニットを主構成成分とすることを特徴とする写真用支持体。

(2)

特開平9-230537

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2軸延伸されたポリエステルフィルムからなる写真用支持体に於いて、該支持体が下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体。

【請求項2】 熱処理温度から T_g をまいて室温まで冷却する際の平均冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であることを特徴とする請求項1記載の写真用支持体。

【請求項3】 ポリエステルがエチレン-テフタル酸エステルユニットを主構成成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載の写真用支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的強度、寸法安定に優れた写真用支持体に関し、特にロール状にまかれ保存されても巻きくせが付きにくく、また熱処理後のベースの平面性がよい、取り扱い性に優れた写真用支持体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、写真感光材料の用途は多様化しており、撮影時のフィルム巻き出しの高速化、撮影倍率の高倍率化、撮影装置の小小型化が著しく進んでいる。このため写真感光材料用の支持体としては、優れた機械的強度、寸法安定性などの性質が要求されている。特に、ロールフィルム状の写真感光材料では、撮影装置のコンパクト化のために巻芯の小径化が要求されている。

【0003】二軸延伸したポリエチレンテレフタレート（以下PETと略称する）フィルムは、優れた透明性、機械的強度、寸法安定性を有しており、フィルムの薄膜化が必要なマイクロフィルムや、寸法安定性が厳しく要求される印刷用フィルム、透明性や色の濃さが要求されるレンズ用フィルムで使用されている。ところが、PETフィルムには、現像処理後の巻きくせ回復性がなく、ロールフィルム状の写真感光材料に用いると、長時間ロールの状態で置かれたサンプルは、巻きくせカールが大きくなり撮影時の自動搬送や自現像機の搬送時のジョギングなどが生じてしまうという問題があった。

【0004】また、PETフィルムは、巻芯を小径化した場合には、巻きくせによる障害が大きくなるという問題もあった。

【0005】従ってPETフィルムに代替されるポリエステルフィルムの巻きくせカールを低減することにより、上記の問題を解決できると思われる。

【0006】この様な観点から、ポリエステルフィルムの巻きくせカールを低減する方法として、特開昭51-16358号には、熱可塑性樹脂フィルムを $T_g - 5^{\circ}\text{C} \sim T_g - 30^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1 \sim 1500$ 時間、加熱処理する方

2

法が提案されている。更に、特開平6-35118号には、 T_g が $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ のポリエステルフィルムを下塗り後、 $50^{\circ}\text{C} \sim T_g$ で、 $0.1 \sim 1500$ 時間、加熱処理する方法が提案されている。

【0007】熱可塑性樹脂フィルムを $T_g - 5^{\circ}\text{C} \sim T_g - 30^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1 \sim 1500$ 時間加熱処理する方法は、PETフィルムやポリエチレンテレフタレート（以下PENと略称する）フィルムをはじめ、結晶性や半結晶性の熱可塑性樹脂の巻きくせカールを低減する効果があり、有効に思われた。ところが、このような比較的高温での長時間熱処理はフィルムの品質を著しく損なうという問題がある。

【0008】つまり、一般に写真感光材料は、プラスチックフィルムなどを基材とし、その表面に撮写層、帯電防止層などの各種機能性層や写真感光層などが積層されている。その製造手順としては、通常、広巾で尺のプラスチックフィルムに、先に挙げたような機能性を塗設し、比較的大きな巻芯に中間製品として巻き取られる。その後、最終の製品形態に切断され、包装加工されることになる。

【0009】この中間製品は、可能な限り広巾で尺長であることが、切巻え時間の短縮や生産性向上の点から有利であり、中間製品の重量はますます増大の方向にある。この結果、巻芯部には相当な荷重がかかっているのが実情である。

【0010】ところで、熱可塑性樹脂フィルムは、その T_g 近傍に加熱されると、急激に弾性率が低下してしまうことは、良く知られている。従って、大きな荷重がかかっている条件下で、熱可塑性樹脂フィルムをその T_g 近傍で長時間加熱処理すると、フィルムはその荷重に耐えられず、シワ、折れ、押えなどのさまざまな写真用支持体として使用に耐えない表面故障が生じてしまうのである。

【0011】 T_g が $90^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ のポリエステルフィルムを下塗り後、 $50^{\circ}\text{C} \sim T_g$ で、 $0.1 \sim 1500$ 時間、加熱処理する方法は、原理的には特開昭51-16358号に記載の方法と全く同じ方法であり、従って、巻きくせカールを十分に低減するためには、フィルムの T_g 近傍での加熱処理が必要である。例えば、 T_g が 90°C のポリエステルフィルムでは、 60°C 以上で加熱処理しないと十分に効果が得られないし、 T_g が 120°C のポリエステルフィルムでは、 90°C 以上で加熱処理しないと十分に効果が得られないのが実情である。従って、フィルムの T_g が高く、非常に高い温度で加熱処理しなくてはならないので、フィルムの品質を著しく損なうという問題に加え、次のような新たな問題が生じる。

【0012】つまり、一般に写真感光材料は、その常用可能な最高温度は、高く 50°C であり、これより高温での使用は短時間の場合に限られる。そして、各種機能性層からなる下塗り層の耐熱性も、この常用温度条件を考

59

(3)

特開平9-230537

3

慮して設計されてあるのが普通である。従って、これら下塗り層は、フィルムの巻くセカールを十分に低減するための加熱処理に耐えることができず、素材の劣化や分解をはじめ添加物の塗膜表面への移行やブリードアウト、塗膜表面のひび割れなどのさまざまな問題を生じるのである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、本発明の目的は、撮影時のフィルム巻き出しの高速化、撮影倍率の高倍率化、撮影経路の小型化などを可能とする優れた機械的強度、寸法安定性を有し、かつ巻芯を小径化しても巻筒カールがつかずに、搬送不良のない優れた写真用支持体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1) 2軸延伸されたポリエステルフィルムからなる写真用支持体に於いて、該支持体が下引塗布乾燥後剥離前までに、 $130^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ の温度で2秒以上熱処理されたのに、 $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ 以上 $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で5秒以上熱処理されることを特徴とする写真用支持体。

(2) 前記の写真用支持体において、支持体を室温まで冷却する際に平均冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であることを特徴とする写真用支持体。(3) 前記のポリエステルがエチレン-テトラフル酸エステルユニットを主構成成分とすることを特徴とする写真用支持体。により達成された。

【0015】以下、本発明を詳細に説明する。

【0016】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、特に限定されるものではないが、ジカルボン酸成分とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性を有するポリエステルであることが好ましい。

【0017】主要な構成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルビスホキシカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエーテルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フェニルイミダジカルボン酸などを挙げることができる。また、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエタールエーテル、ジエチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ハイドロキノ、シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどを挙げることができる。

4

【0018】これらを主要な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、ジオール成分として、エチレングリコール及び/又は1,4-シクロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテトラートを主要な構成成分とするポリエステルが特に好ましい。

【0019】ポリエステルに対してエチレンテトラレートユニットが70重量%以上含有していると、透明性、機械的強度、寸法安定性などに高度に優れたフィルムが得られる。

【0020】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、更に他の共重合成分が共重合されていても良いし、他のポリエステルが混合されていても良い。これらの例としては、先に挙げたジカルボン酸成分やジオール成分、又はそれらから成るポリエステルを挙げることができる。

【0021】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステルには、フィルムのデラミネーションを起こし難くするため、スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体、ポリオキシアルキレン基を有するジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体、ポリオキシアルキレン基を有するジオールなどを共重合してもよい。

【0022】中でもポリエステルの重合反応性やフィルムの透明性の点で、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテトラフル酸、4-ナトリウムスルホフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸及びこれらのナトリウムを他の金属、(例えばカリウム、リチウムなど)やアンモニウム塩、ホスホニウム塩などで置換した化合物又はそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体及びこれらの両端のヒドロキシ基を酸化することによってカルボキシル基とした化合物などが好ましい。この目的で共重合される割合としては、ポリエステルを構成する二官能性ジカルボン酸を基準として、0.1~10モル%が好ましい。

【0023】また、フィルムの耐熱性を向上する目的では、ビスフェノール系化合物、ナフタレン環又はシクロヘキサン環を有する化合物を共重合させることができる。これらの共重合割合としては、ポリエステルの構成する二官能性ジカルボン酸を基準として、1~20モル%が好ましい。

【0024】本発明に用いられるポリエステルには、酸化防止剤が含有されていても良い。特にポリエステルが、ポリオキシアルキレン基を有する化合物を含む場合に効果が顕著となる。含有させる酸化防止剤はこの種類

50

(4)

5

につき特に限定はなく、各種の酸化防止剤を使用することができるが、例えばヒンダードフェノール系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤を挙げることができる。中でも透明性の点でヒンダードフェノール系化合物の酸化防止剤が好ましい。

【0025】酸化防止剤の含有量は、通常、ポリエステルに対して0.01〜2重量%、好ましくは0.1〜0.5%である。酸化防止剤の含有量をこの範囲とすることで、写真感光材料の未露光部分の濃度が高くなるいわゆるかぶり現象を防止でき、かつ、フィルムのヘーズを低く抑えられるので、透明性に優れた写真用支持体が得られる。なお、これらの酸化防止剤は一種を単独で使用するよりも良いし、二種以上を組合せて使用しても勿論良い。

【0026】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムには、必要に応じて導滑性を付与することもできる。導滑性付与手段としては、特に限定はないが、ポリエステルに不活性無機粒子を添加する外部粒子添加方法、ポリエステルの合成時に添加する触媒を析出させる内部粒子析出方法、或いは界面活性剤などをフィルム表面に塗布する方法などが一般的である。これらの中でも、析出する粒子を比較的小さくコントロールできる内部粒子析出方法が、フィルムの透明性を損なうことなく導滑性を付与できるので好ましい。触媒としては、公知の各種触媒が使用できるが、特にCa・Mnを使用すると高い透明性が得られるので好ましい。これらの触媒は一種でも良いし、二種を併用しても良い。

【0027】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムは異種のポリエステルからなる多層構成であっても良い。例えば、エチレンテレフタレートユニットを主構成成分とするポリエステルからなる層をA層、他のポリエステルからなる層をB層或いはC層とした場合、A層とB層とからなる二層構成でも良いし、A層/B層/A層/A層/C層/B層/C層、B層/A層/B層/B層/A層/A層/C層などの三層構成でも良い。更に四層以上の構成も勿論可能であるが、製造設備が複雑になるので実用上あまり好ましくない。A層の厚みは、ポリエステルフィルムの全体の厚みに対し、30%以上の厚みであることが好ましく、更に50%以上の厚みであることが好ましい。

【0028】B層或いはC層を構成するポリエステルとして、透明性、機械的強度、寸法安定性などの優れたポリエチレンテレフタレート或いは他のホモポリエステル、或いは他の共重合ポリエステルを用いることで、フィルム全体の透明性、機械的強度、寸法安定性などを向上させることができる。

【0029】更に、本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムが多層構成を有する場合は、上記の酸化防止、導滑性などの機能付与、又は上記以外の各種添加剤の添加は、表面層のみに行えばよいので、フィルムの透明性を高く保持できる。

特開平9-230537

6

【0030】本発明のポリエステルフィルムには、更にその両側に他のポリエステルからなる層を積層することにより、フィルム表面へのオリゴマー析出を高度に防止することができる。この時、両側に積層される他のポリエステル（ポリエステルD）からなる層を構成するポリエステルとしては、前述のポリエステルを用いることが好ましい。ポリエステルDのT_gは、内層のポリエステルのT_gより高いことが好ましい。ポリエステルDのT_gは、内層のポリエステルのT_gより5℃以上、更に15℃以上高いことが好ましい。また、ポリエステルDからなる層の厚さは、フィルムの吸水性を維持するため、ある範囲で薄いことが必要であり、0.05〜10μmが好ましい。

【0031】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムの原料のポリエステルの合成方法は、特に限定があるわけではなく、従来公知のポリエステルの製造方法に従って製造できる。例えば、ジカルボン酸成分をジオール成分と直接エステル化反応させる直接エステル化法、初めにジカルボン酸成分としてジアルキルエステルを用いて、これとジオール成分とでエステル交換反応させ、これを減圧下で加熱して余剰のジオール成分を除去することにより重合させるエステル交換法を用いることができる。この際、必要に応じてエステル交換触媒或いは重合反応触媒を用い、或いは新触安定剤を添加することができる。また、合成時の各過程で着色防止剤、酸化防止剤、結晶核剤、すべり剤、安定剤、フロッキング防止剤、紫外線吸収剤、粘度調節剤、消泡剤、透明化剤、帯電防止剤、pH調整剤、染料、顔料などを添加させてもよい。

【0032】本発明の二軸延伸ポリエステルフィルムのカラータンデム温度（以下T_g）は、60℃以上が好ましい。T_gは示差定熱熱量計で測定することによるベースラインが緩急し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値として求められる。T_gがこの値以下であると、如何に本発明の熱処理を施したとしても、現像処理後の巻きくせカールが付き易い感光材料となってしまう。

【0033】次に、本発明のポリエステルフィルムの製造方法について説明する。

【0034】未延伸シートを得る方法及び縦方向に一軸延伸する方法は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、原料のポリエステルのベレット状に成型し、熱風乾燥又は真空乾燥した後、溶融押出し、Tダイよりシート状に押出して、静電印画法などにより冷却ドラムに巻き巻き、冷却固化させる。未延伸シートを得る。次に、得られた未延伸シートを複数のロール群及び/又は赤外線ヒーターなどの加熱装置を介してポリエステルのT_gからT_g+100℃の範囲内に加熱し、一段又は多段階延伸する方法である。延伸倍率は、通常2.5倍〜6倍の範囲で、続く横延伸が可能な範囲とする必要があ

(5)

特開平9-230537

8

る。シートが多層構成の場合の延伸温度の設定は各構成層のポリエステルの T_g のなかで最も高い T_g を基準にすることが好ましい。

【0035】この際、ポリエステルを構成する場合も、従来公知の方法でよい。例えば、複数の押出機及びフィードバック式ダイ或いはマルチマニフォールド式ダイによる共押出法、積層体を構成する単層フィルム又は積層フィルム上に積層体を構成するその他の樹脂を押出機から溶融押出し、冷却ドラム上で冷却固化させる押出ラミネート法、積層体を構成する単層フィルム又は積層フィルムを必要に応じてアンカー剤や接着剤を介して積層するドライラミネート法などが挙げられる。中でも、製造工程が少なくて済み、各層間の接着性が良好な共押出法が好ましい。

【0036】次に、上記の様にして得られた縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムを、 T_g 〜融点（以下 T_m ）-20℃の温度範囲内で、横延伸し、次いで熱固定する。横延伸倍率は通常3〜6倍であり、また、縦、横延伸倍率の比は、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整する。本発明の場合、巾手方向の弾性率が長手方向の弾性率より大きくなるようにする。使用目的に応じて変化させても良い。この時、2つ以上に分割された延伸領域で温度差を1〜50℃の範囲で順次昇温しながら横延伸する方向の物性の分布が低減でき好ましい。更に横延伸後、フィルムを、その最終横延伸温度以下で T_g -40℃以上の範囲で0.01〜5分間保持すると巾手方向の物性の分布が更に低減でき好ましい。

【0037】熱固定は、その最終横延伸温度より高温で、 T_m -20℃以下の温度範囲内で通常0.5〜300秒間熱固定する。この際、2つ以上に分割された領域で温度差を1〜100℃の範囲で順次昇温しながら熱固定することが好ましい。

【0038】熱固定されたフィルムは通常 T_g 以下まで冷却され、フィルム両端のクリップ保持部分をカットし巻取られる。この際、最終熱固定温度以下、 T_g 以上の温度範囲内で、巾手方向及び/又は長手方向に0.1〜10%弛緩処理することが好ましい。また、冷却は、最終熱固定温度から T_g までを、毎秒10℃以下の冷却速度で冷却することが好ましい。冷却、弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却しながら、これらの処理を行うことが、フィルムの寸法安定性向上の点で好ましい。なお、冷却速度は、最終熱固定温度を T_1 、フィルムが最終熱固定温度から T_g に達するまでの時間を t_1 としたとき、 $(T_1-T_g)/t_1$ で求めた値である。

【0039】これらの熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するポリエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することに

より決定すればよい。

【0040】また、上記フィルム製造に際し、延伸の前及び/又は後で帯電防止層、導電性層、接着層、バリア層などの機能性を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、薬液処理などの各種表面処理を必要に応じて施すことができる。更に、強度を向上させる目的で、多段階縦延伸、再縦延伸、再縦延伸後、横、縦延伸と公知の延伸フィルムに用いられる延伸を行うこともできる。勿論カットされたフィルム両端のクリップ保持部分は、粉碎処理された後、或いは必要に応じて造粒処理や重合合・再重合などの処理を行った後、同じ品種のフィルム用原料として又は異なる品種のフィルム用原料として再活用してもよい。

【0041】以上のようにして得られた二軸延伸ポリエステルフィルムは、また巻くせが付きやすい性質なので、本発明では、フィルムを、下記方法で求められる T_g より高温で熱処理を施す。

【0042】<ガラス転移温度 T_g >フィルム10mgを、毎分300ccの窒素気流中、300℃で溶融し、直ちに液体窒素中で急冷する。この急冷サンプルを示差走査型熱分析計（理学機器社製、DSC8230型）にセットし、毎分100ccの窒素気流中、毎分10℃の昇温速度で昇温し、 T_g 及び結晶化温度（以下 T_c ）を検出する。 T_g はベースラインが偏倚し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値の温度である。なお、測定開始温度は、測定される T_g より50℃以上低い温度とする。

【0043】熱処理温度が T_g 以下の低い温度の場合、巻くせカールの低減効果を得るには非常に長い時間が必須であり連続的に製造することが困難となり、生産性に劣る。また T_g 以上の高い熱処理温度の場合、巻くせカールの低減効果を得ることにはできるとは信じられてきた、しかしながら、本発明者らが検討した結果、 T_g 以上の温度であっても、ある特定の温度範囲で、ある時間処理することにより、即ち、130℃±20℃の範囲で2秒以上の予熱処理を行った後、 T_a +5℃以上 T_g +30℃以下の温度範囲で5秒以上後熱処理を行うことにより、非常に高い巻くせカールの低減効果を得ることができるとを思いついたものである。

【0044】より好ましい温度範囲は T_g +8℃以上、 T_g +25℃以下である。フィルムが多層構成の場合には、実質的にフィルムの剛性を担っている層を構成するポリエステルの中で最も高い T_g を基準とする。

【0045】130℃±20℃の予熱処理時間は、フィルムが加熱されるのに十分な時間であればよく、通常2秒以上であり、 T_g +5℃以上 T_g +30℃以下の後熱処理は5秒以上の処理時間が必要であるが、この後熱処理による巻くせカールの低減効果は6分程度で飽和してしまう。連続的に製造する点からこのような熱処理時間は短いほうがよいので、総熱処理時間は10分未満がよ

9

り好ましい。

【0046】本発明の熱処理を施す方法は、特に限定されないが、本発明では従来の巻くせカール低減方法に比べ遥かに短い時間で熱処理することにより巻くせカール低減効果が得られるところに特徴があるので、例えばフィルムを装置などに重ねた状態やロール状に巻かれた状態で熱処理してもフィルムは均一に加熱されないで本発明の効果が得られにくい。従って、なるべく短時間で均一にフィルムの加熱が行える方法が好ましい。このような方法としては、例えば、フィルムの両端をピンやクリップで把持して搬送したり、複数のロール群によるロール搬送や空気をフィルムに吹付けで浮揚させるエア搬送などによりフィルムを連続的に搬送させておき、複数のスリットから加熱空気をフィルム面の片面或は両面に吹き付ける方法、赤外線ヒーターなどによる放射熱を利用する方法、加熱した複数のロールと接触させる方法などを単独又は複数組合わせて熱処理する方法が挙げられる。

【0047】また、熱処理温度はフィルムの T_g 以上であるから、一方面に巻かれた状態で熱処理するとその巻状態の癖が付いてしまう。従って、フィルムを平坦な状態に保持して熱処理を行うことが好ましいが、必要に応じて最終的に写真感光材料としたときに写真乳剤層とのカールバランスがとれるように、フィルムに、接触させる熱ロールなどの径を調整したり、エア搬送で適度な曲率を通過させるなどとして、適度な巻状態の癖をつけることもできる。

【0048】フィルムを平坦な状態に保持する方法は、特に限定されないが、例えば上述したピンやクリップによる搬送方法、エア搬送方法、ロール搬送方法などが挙げられる。ロール搬送方法はロールにフィルムがある傾き角を持って搬送されるので完全に平坦ではないが、フィルムはその表裏が交互にロールに接触しフィルムの巻き方向が一方とはならないので、実質的にフィルムは平坦と見なすことができる。

【0049】以上の様な熱処理を施す工程は、フィルム製造から最終製品の形態に所蔵、包装されるまでの間の何れの工程でもよいが、熱処理が施されたフィルムは、その後フィルムがその T_g 以上の温度で30分以上加熱されるとその効果が得れてしまう。特に T_g 以上では非常に短時間でその効果が消失してしまうので注意が必要である。勿論一旦効果が消失しても、もう一度本発明の熱処理を施すことで、もとの巻くせカールの低減効果が得られる。

【0050】熱処理は一段階で行っても良いし、温度差を付けて2ゾーン以上に分けて行っても良い。また、フィルム表面に接着層、導電性層、導熱性層、電気記録層などの各種の機能性層（いわゆる下引き層）を塗布、乾燥した後、引続き本発明の熱処理を行うことが好ましい。

(6)

特開平9-230537

10

【0051】この場合も、乾燥温度を調節して、或いは必要な加熱設備を追加することにより熱処理することができ、新たに加熱設備を投資する必要がなく、製造工程上非常に有利である。

【0052】このようにして得られた熱処理ベースは、 T_g 以上であるのでそれを室温まで冷却する必要がある。この時の冷却は、平面性を得るために速ければ速い方がよいが、好ましくは $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下、少なくとも $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上である。

【0053】以上のようにして熱処理され室温まで冷却されたフィルムは、巻き取られ、次工程に送られるまでの間、保管される。この際、フィルムの水分率を、1%以下に調節することにより、ここの巻くせを防止することができ好ましい。フィルムの含水率は、露量水分計（例えば三愛化成株式会社製CA-05型）を用いて、乾燥温度 150°C で測定して求めた値である。

【0054】以上のようにして得られたフィルムは十分に巻くせカールが付き難くなっているが、必要により更に従来から知られている巻くせカールの低減処理を行っても良い。例えば、特開昭51-16358号や特開平6-35118号に記載の方法である。この際、フィルム中の含水率を0.1%以上3%以下に調整した状態ですると熱処理効果が加速され、高温付近の低温度で熱処理しても巻くせの付きにくいフィルムが得られるので好ましい。この様な熱処理をする場合、処理時間が長いので、フィルム同志が重なった状態で熱処理する必要がある。フィルム同志がくっつかないような工夫が必要である。例えば、フィルムの端部や中央部の任意の場所に部分的に或いは全長に渡ってエンボス加工、端部を折り曲げる加工、部分的にフィルムの厚みを厚くするなどの方法、巻き取りの輥、紙などの吸湿性のよい物質をフィルムとフィルムの間に挟み込む方法、更にフィルム表面に、マット剤、ワックス、界面活性剤、粘性持などの粒子などの滑り剤としての効果が期待できる添加物の含有層或いは熱処理温度以上の T_g を持つポリマーや熱可塑性を示さないポリマーからなる層などを設ける方法などが挙げられる。中でもエンボス加工を施す方法が最も簡単でかつ確実であり好ましい。勿論これらの方法を複数組合せてもよい。このような目的では、エンボス加工は通常 $10\sim100\mu\text{m}$ の凹凸ができるように加工するのが好ましい。

【0055】巻き取るコアは特に限定されないが、フィルムが巻かれても挽みなどを起こさない強度を備え、かつ熱処理に耐えられればよい。これらの例としては紙ロール、樹脂ロール、樹脂含浸紙ロール、繊維強化樹脂ロール、薄付金属ロール、メッシュロール、セラミックコーティングロールなどが挙げられる。コア径は、あまり小さすぎると巻芯部にしわなどが発生しやすいのである程度大きい方が好ましく、通常 75mm 以上、更に 200mm 以上が好ましい。

50

(7)

特開平9-230537

11

【0056】巻き取られたフィルムロールのロール径は、あまり大きすぎると均一な処理が難しくなるので、ある程度小さい方が好ましく、通常100mm以下、更に850mm以下が好ましい。

【0057】また、適度な水分を含ませたフィルムを加熱処理する場合、フィルムロールを水蒸気バリア性の素材で、包むことが好ましい。水蒸気バリア性の素材としては、特に限定はなく、加熱処理温度に耐えられればよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの各種フィルムや金属蒸着したフィルムなどであり、厚みは5〜1000μmである。

【0058】次に、写真感光材料を形成する方法について説明する。

【0059】一般に、疎水性のポリマーフィルムを写真用支持体として使用する場合は、ポリマーフィルムに親水性の写真感光層を直接塗設しても必要な接着力は得られない。そこで通常ポリマーフィルムには表面処理が必要である。このような目的の表面処理としてはコロナ放電処理、紫外線処理、グロー放電処理、プラズマ処理、火炎処理などの表面活性化処理する方法やレゾニン処理、フェノール類処理、アルカリ処理、アミン処理、トリクロロ酢酸処理などのエッチング処理する方法、更に一層又は二層以上の接着層を積層する方法などが挙げられる。これらの方法は単独でもよいし併用してもよい。

【0060】接着層を積層する方法において用いることのできる素材は特に限定されないが、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロースなどやこれらの混合物などを挙げることができる。これら接着層中には界面活性剤、帯電防止剤、アンチハレーション剤、クロスオーバーカット剤、着色染料、顔料、増粘剤、流布助剤、カブリ防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、エッチング処理剤、遮光剤、マッド剤などの各種添加剤を一種又は二種以上含有してもよい。

【0061】これら接着層などを積層する方法は特に限定はなく、従来から知られている各種の方法を用いることができる。例えばポリエステルフィルムの二軸取向完了前や二軸取向完了後に、エアナイフコーター、ディップコーター、カーテンコーター、ワイヤーバーコーター、グラビアコーター、エクストルージョンコーターなどのコーティング方法や、ポリエステルフィルムの溶融製膜時に共押出しラミネートする方法などが挙げられる。

【0062】下引層を塗設する際には、支持体表面を、薬品処理（特公昭34-11031号、特公昭38-22148号、特公昭40-2276号、特公昭41-16423号、特公昭44-5116号記載）化学的機械

12

的粗面化処理（特公昭47-19068号、特公昭55-5104号記載）、コロナ放電処理（特公昭39-12838号、特開昭47-19824号、特開昭48-28067号記載）、火炎処理（特公昭40-12384号、特開昭48-85126号記載）、紫外線処理（特公昭36-18915号、特公昭37-14493号、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭52-25726号記載）高周波処理（特公昭49-10687号記載）、グロー放電（特公昭37-17682号記載）、更には、活性プラズマ処理、レーザー処理などが挙げられる。これらの処理により特公昭57-487号記載のように、支持体表面と水との接触角を58°以下にする事が好ましい。

【0063】下引処理は、単層の場合でも構わないが、より機能性を求め接着力を高めるためには、重層法であることが望ましい。

【0064】重層法で下引第1層は、支持体に良くくっつく層であることが好ましく、素材としては、メタクリル酸、アクリル酸、等の不飽和カルボン酸若しくはそのエステル、スチレン、等の合成樹脂モノマーから得られる重合体若しくは、共重合体、水分散系のポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0065】本発明の下引層に用いる合成樹脂のモノマーとしては、スチレンやその誘導体、不飽和カルボン酸、例えばメタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、そのエステル類、例えばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート（アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基等）；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシ含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N、N-ジメチロールアクリルアミド、N-メチルシメチルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノメタクリレート等のアミノ基含有モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー；ステレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）等のスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム

59

13

塩)等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー;無水マレイン酸、無水イタコン酸等の無水物を含有するモノマー;ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。上述のモノマーは、1種若しくは2種以上を用いて重合させることができる。

【0066】本発明の下引用合成樹脂としては、ゴム状物質を用いても良い。ゴム状物質としては、一般にビニル単量体-ジオレフィンからなるが、ビニル単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィンとしては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンが好ましく用いられる。これらの成分に加え不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、若しくはこれらのアルキルエステル、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート等の架橋可能な成分を加えることと良い。

【0067】ジオレフィンの含有量としては、10~60重量%が好ましい。

【0068】市販されている入手し易いという点で好ましい重合体としては、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソブレン、スチレン-クロロブレン、メチルメタクリレート-ブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン等を挙げることができる。

【0069】これらの重合方法としては、例えば、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、放射線重合法等が挙げられる。

【0070】溶液重合では、溶媒中で適当な濃度の単量体の混合物(通常、溶剤に対して40重量%以下、好ましくは10~25重量%の混合物)を開始剤の存在下で約10~260℃、好ましくは30~120℃の温度で、約0.5~48時間、好ましくは2~20時間重合を行うことで得られる。

【0071】開始剤としては、重合溶媒に可溶なものならばよく、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ジ第3ブチル等の有機過酸素開始剤、過硫酸アモニウム(APS)、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-1-ハイドロクロライド等の水溶性開始剤、またこれらとFe²⁺塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。

【0072】溶媒としては、単量体の混合物を溶解するものであればよく、例えば、水、メタノール、エタノー

(8)

特開平9-230537

14

ール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、若しくは、これらの2種以上の混合溶媒等を挙げることができる。

【0073】重合終了後、生成した重合体を溶かさない媒質中に反応混合物を注ぎこみ、生成物を沈降させ、ついで乾燥することにより未反応成分を分離除去することができる。

【0074】乳化重合法では、水を分散媒とし、水に対して10~50重量%のモノマーとモノマーに対して0.05~5重量%の重合開始剤、0.1~20重量%の分散剤を用い、約30~100℃、好ましくは60~90℃で3~8時間攪拌下重合させることによって得られる。モノマーの濃度、開始剤量、反応温度、時間等は幅広くかつ容易に変更できる。

【0075】開始剤としては、水溶性過酸化物(例えば過硫酸カリウム、過硫酸アモニウム等)、水溶性アゾ化合物(例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)-1-ハイドロクロライド等)又はこれらとFe²⁺塩や亜硫酸水素ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。

【0076】分散剤としてはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、水溶性ポリマー等が挙げられる。このようにして得られる重合体の分子量は、用いられる用途によって一時的に決めることはできないが、通常、ポリスチレン若しくはポリエチレンオキシド換算で約500~5,000,000、好ましくは1,000~500,000である。

【0077】疎水性ポリマーの合成法に関しては、米国特許2,852,386号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、ベルギー特許688,882号、同691,360号、同712,823号、特公昭45-5331号、特開昭60-185410号、同51-130217号、同58-137831号、同55-56240号などに詳しく記載されている。

【0078】疎水性ポリマーの平均粒径は、0.01~2.0μmのものであれば何れも好ましく、0.05~0.8μmが特に好ましく使用することができる。

【0079】疎水性ポリマーは、有機溶剤中で重合される場合には、更に水に分散させて滅菌に引くことにより溶剤を水に置換することにより使用することができる本発明に用いることの出来る水分散性ポリエステルとしては、多塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とスルホン酸基を有するジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体とポリオール又はそのエステル形成性誘導体との縮重合反応により得られる実質的に線状のポリマーである。このポリマーの多塩基酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリッ

50

17

- (2) 水洗水再生化剤及び乾燥: 特開平6-250352号(3)頁「0011」～(8)頁「0058」
 (3) 炭液処理方法: 特開平2-64638号388
 (2) 頁左下欄～391(5)頁左下欄
 (4) 現象浴と定着浴の間のリンス浴: 特開平4-313749号(18)頁「0054」～(21)頁「0065」
 (5) 水補充方法: 特開平1-281446号250
 (2) 頁左下欄～右下欄
 (6) 外気温度湿度検出して自動現像露の乾燥量を制御する方法: 特開平1-315745号496(2)頁右下欄～501(7)頁右下欄及び特開平2-108051号588(2)頁左下欄～589(3)頁左下欄
 (7) 定着速度の制御方法: 特開平6-27623号報(4)頁「0012」～(7)頁「0071」

本発明に用いられる写真感光材料のハロゲン化銀乳剤中のハロゲン化銀のハロゲン組成は特に制限はないが、補充量を少なくして処理する場合や迅速処理を行う場合は、純塩化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩化銀の組成からなるハロゲン化銀乳剤を用いるのが好ましい。

【0097】ハロゲン化銀の平均粒子サイズは、1.2 μm 以下であることが好ましく、特に0.8～0.1 μm が好ましい。平均粒径とは、写真科学の分野の専門家には常用されており、容易に理解される用語である。粒径とは、粒子が球状又は球に近似的である粒子の場合には粒子直径を意味する。粒子が立方体である場合には球に換算し、その球の直径を粒径とする。平均粒径を求める方法の詳細については、ミース、ジェームス・ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトリソグラフィックプロセス(C. E. Mees & T. H. James 著: The theory of the photographic process, 第3版, 36～43頁(1966年(マクミラン「McMillan」社刊))を参照すればよい。

【0098】ハロゲン化銀粒子の形状には制限はなく、平板状、球状、立方体状、14面体状、正八面体状その他何れの形状でもよい。又、粒子サイズ分布は狭い方が好ましく、特に平均粒子サイズの $\pm 40\%$ の粒子サイズ域内に全粒子数の90%、望ましくは95%が入るような、いわゆる単分散乳剤が好ましい。

【0099】また物理成熟時や化学成熟時に亜鉛、鉛、タリウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、パラジウム、プラチナ等の金属塩等を共存させることができる。高感度特性を得るためにイリジウムを1.0 $\times 10^{-4}$ モル/Agモルの範囲でドープさせることは、ハロゲン化銀乳剤においてしばしば常用される。本発明においては、硬膜乳剤を得るためにはロジウム、ルテニウム、オスミウム及び/又はレニウムをハロゲン化銀1モルあたり1.0 $\times 10^{-4}$ モルから1.0 $\times 10^{-1}$ モルの範囲で

(10)

18

ープさせることが好ましい。
 【0100】ハロゲン化銀乳剤及びその調製方法については、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)176号17643、22～23頁(1978年12月)に記載若しくは引用された文献に記載されている。

【0101】ハロゲン化銀乳剤は化学増感されても、されなくともよい。化学増感の方法としては硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらの何れをも単独で用いても併用してもよい。

【0102】本発明に用いられる感光材料には、感光材料の製造工程、保存中或いは写真処理中のカブリを防止し、或いは写真性能を安定化させる目的で、塩化の化合物を含有させることができる。

【0103】本発明に係る写真乳剤の結合剤又は保護コロイドとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質; ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、羧基誘導体などの糖誘導体; ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセテール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一或いは共重合体の如き多量の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0104】ゼラチンとしてはスライス型ゼラチンの他、融点型ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

【0105】本発明の写真乳剤には、寸法安定性の改良などの目的で水不溶又は難溶性台成ポリマーの分散物を含有することができる。例えばアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアクリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルエステル(例えば酢酸ビニル)、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独若しくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアリル(メタ)アクリレート、スルホアリル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0106】本発明の写真乳剤及び非感光性の親水性コロイドには塩橋又は有機の硬膜剤を、ゼラチン等の親水性コロイドの架橋剤として添加される。これらの硬膜剤はリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)176巻17643(1978年12月発行)第26頁のA-C項に記載されてい

50

(11)

特開平9-230537

19

29

る。

【0107】本発明に用いられる感光材料には、その他の種々の添加剤が用いられる。例えば、減感剤、可塑剤、溶り剤、現像促進剤、オイルなどが挙げられる。

【0108】本発明においては、下記に記載された化合物をハロゲン化銀写真感光材料の構成成分中に含有させることが好ましい。

【0109】(1)染料の固体分散微粒子；特開平7-5629号公報(3)頁[0017]～(16)頁[0042]記載の化合物

(2)酸基を有する化合物；特開昭62-237445号公報292(8)頁左下欄11行目～309(25)頁右下欄3行目記載の化合物

(3)酸性ポリマー；特開平6-186659号公報(10)頁[0038]～(17)頁[0062]記載の化合物

(4)増感色素；特開平5-224330号公報(3)頁[0017]～(13)頁[0040]記載の化合物；特開平6-194771号公報(11)頁[0042]～(22)頁[0094]記載の化合物；特開平6-242533号公報(2)頁[0015]～(8)頁[0034]記載の化合物；特開平6-337492号公報(3)頁[0012]～(34)頁[0056]記載の化合物；特開平6-337494号公報(4)頁[0013]～(14)頁[0039]記載の化合物 *
 添加剤 RD-17643 RD-18716 RD-308119

	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648	古上	996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～8	IV
減感色素	23	IV			998	B
染料	25～26	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648	古上		
カブリ抑制剤・安定剤						
	24	IV	649	古上	1006～7	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651	左	1004～5	X
界面活性剤	26～7	XI	650	古	1005～6	XI
帯電防止剤	27	XII	650	古	1006～7	XIII
可塑剤	27	XII	650	古	1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650	古	1008～9	XVI
バインダー	26	XXII			1003～4	IX

【0111】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に詳述する。

【0112】以下の実施例において、作製したポリエステルを以下のように密度、ガラス転移温度及び融点、フィルム厚さ、フィルムの表面記録、固有粘度、弾性率及び耐断強度、熱収縮率、吸湿膨張係数、各評価ランクは下記により求められたものである。

* (5) 強色増感剤；特開平6-347938号公報

(3)頁[0011]～(16)頁[0066]記載の化合物

(6)ヒドラジン誘導体；特開平7-114126号公報(23)頁[0111]～(32)頁[0157]記載の化合物

(7)造核促進剤；特開平7-114126号公報(32)頁[0168]～(36)頁[0169]記載の化合物

10 (8)テトラゾリウム化合物；特開平6-208188号公報(8)頁[0059]～(10)頁[0067]記載の化合物

(9)ビリジニウム化合物；特開平7-110556号公報(5)頁[0028]～(29)頁[0068]記載の化合物

(10)レドックス化合物；特開平4-245243号公報235(7)頁～250(22)頁記載の化合物

前述の添加剤及びその他の公知の添加剤については、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら三つのリサーチ・ディスクロージャーに示されている化合物種類と記載箇所を次表に掲載した。

【0110】

	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648	古上
増感色素	23	IV	648～649	
減感色素	23	IV		
染料	25～26	VIII	649～650	
現像促進剤	29	XXI	648	古上
カブリ抑制剤・安定剤				
	24	IV	649	古上
増白剤	24	V		
硬膜剤	26	X	651	左
界面活性剤	26～7	XI	650	古
帯電防止剤	27	XII	650	古
可塑剤	27	XII	650	古
スベリ剤	27	XII		
マット剤	28	XVI	650	古
バインダー	26	XXII		

【0113】(1)密度

23℃、5.5%RHで8時間調湿したフィルムを、25±0.5℃に保持された密度計(露光(n-ヘプタン-四酸化炭素系)に投入し、24時間後、フィルム位置の目盛りを読取る。同時に標準線の位置の目盛りも読取り検査線を作成し密度を求める。単位はg/cm²である。

【0114】(2)ガラス転移温度T_g、結晶化温度T_c及び融点T_m

(12)

特開平9-230537

21

フィルム或いはベレット10mgを、毎分300℃の窒素気流中、300℃で溶融し、直ちに液体窒素中で急冷する。この急冷サンプルを示差走査型熱量計(型号: 露崎社製、DSC8230型)にセットし、毎分100℃の窒素気流中、毎分10℃の昇温速度で昇温し、T_g、T_c及びT_mを検出する。T_gはベースラインが偏斜し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値、T_cはその発熱ピークのピーク温度、T_mはその吸熱ピークのピーク温度とした。なお、測定開始温度は、測定されるT_gより50℃以上低い温度とする。

【0115】(3) 固有粘度
フィルム或いはベレットを、フェノールと1、1、2、2-テトラクロロエタンの混合溶媒(重量比60/40)に溶かし、濃度0.2g/dl、0.6g/dl、1.0g/dlの溶液をそれぞれ、ウベローデ型粘度計により、20℃で、それぞれの濃度(%)における比粘度(η_{sp})を求める。次いで、 η_{sp}/C をCに対してプロットし、得られた直線を濃度ゼロに extrapolate して、
【0116】
【数1】

$$\text{固有粘度 } [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C)$$

【0117】を求める。単位は、dl/gで示される。
【0118】次に、ここで用いるフィルムの製造方法について、まとめて説明する。
【0119】以下のようにして、ポリエステルAを準備した。

【0120】(ポリエステルA) テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール65重量部にエステル交換触媒として酢酸マグネシウム水和物0.05重量部30

(下引塗布液)

(下引塗布液A-1)

ブチルアクリレート30重量%、
t-ブチルアクリレート20重量%、
スチレン25重量%及び2-ヒドロキシエチルアクリレート25重量%
の共重合体ラテックス液(固形分30%) 270g
化合物(U-1) 0.6g
ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレン尿素) 0.8g
水で仕上げる 1000ml

(下引塗布液B-1)

ブチルアクリレート40重量%、スチレン20重量%及び
グリシジルアクリレート40重量%の共重合体ラテックス液
(固形分30%) 270g
化合物(U-1) 0.6g
ヘキサメチレン-1,6-ビス(エチレン尿素) 0.8g
水で仕上げる 1000ml

更に、下引層A-1及び下引層B-1の上に8W/(m²・m・n)のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記塗布液A-2を乾燥膜厚0.1μmになるように塗布して下引層A-2を形成し、下引層B-1の上に※
(塗布液A-2)

22

*部を追加し、常法に従ってエステル交換反応を行った。得られた生成物に、三酸化アンチモン0.05重量部、リン酸トリメチルエステル0.03重量部を添加した。次いで、徐々に昇温、減圧にし、280℃、0.5mmHgで重合を行い、固有粘度0.65、T_g76℃、T_c125℃、T_m260℃のポリエステルを得た。

【0121】(フィルム1-1~1-22) ポリエステルAを用いて、150℃で8時間真空乾燥した後、押出機を用いて、285℃で溶融押出し、Tダイから増幅押出し、30℃の冷却ドラム上に静電印加しながら巻き寄せ、冷却固化させ2層構成の積層未延伸シートを得た。この未延伸シートをロール式縦延伸機を用いて、95℃で縦方向に3.3倍延伸した。

【0122】得られた一軸延伸フィルムをテンター式横延伸機を用いて、第一延伸ゾーン100℃で総横延伸倍率の50%延伸し、更に第二延伸ゾーン115℃で総横延伸倍率3.3倍となるように延伸した。次いで、70℃で2秒間熱処理し、更に第一熱固定ゾーン150℃で5秒間熱固定し、第二熱固定ゾーン230℃で15秒間約3%巾方向にトウインをかけながら熱固定した。これを室温まで冷却した。

【0123】(下引層の塗設) 上記のフィルムを用いて、以下のようにして下引処理した。

【0124】支持体の両面に23W/(m²・m・n)のコロナ放電処理を施し、支持体のA面に下引加工液A-1を乾燥膜厚0.8ミクロンになるように塗布して下引層A-1を形成し、また支持体の他方の面であるB面に下引加工液B-1を乾燥膜厚0.8ミクロンになるようにして下引層B-1を形成した。

【0125】

※は、下記塗布液B-2が乾燥膜厚4.0μmになるように塗布して帯電防止機能を付与した層B-2を形成した。

【0126】

(13)

特開平9-230537

23	24
ゼラチン	10g
化合物(UL-1)	0.2g
化合物(UL-2)	0.2g
化合物(UL-3)	0.1g
シリカ粒子(平均粒径: 3 μm)	0.1g
水で仕上げる	1000ml

(塗布液B-2) 下記の成分を一緒にディゾルバーで混

*【0127】

和し、その後サンドミルで分散し、作成した。

※

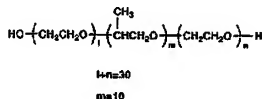
石原産業(株)製アンチモンドープ酸化スズ粉末SN-100P

	200g
ゼラチン(吸湿膨潤係数 2.5×10^{-5})	100g
UL-3	2g
DF-1	0.5g
水	700ml

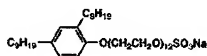
【0128】

※ ※【化1】

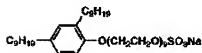
DF-1



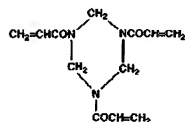
UL-1



UL-2



UL-3



【0129】(下引塗布後の熱処理)得られた下引済み 50 フィルムを表1に示すような熱処理温度、熱処理時間を

(14)

特開平9-230537

25

変化させて処理し、厚さ100 μ mの二軸延伸フィルム
試料1-1~1-22を得。以下のように評価した。

【0130】評価

(1) ベースの平面性

熱処理後のベースを2m \times 5m(巾 \times 長さ)切り出し平面性の優れた台に載せ目視でベースの凹凸を評価した。

【0131】1:平面性が良く台にぴったりとくっついている

2:所々にベースのつれがみえる

※

*3:ベースのつれで全体的に波打っている

(2) ベースの立上カール

熱処理後のベースを23 \pm 5%の条件下で24時間調湿した後に50mm \times 210mm(巾 \times 長さ)に断裁し直径が2インチのコアに巻き込む。これをバリアを貼った後に、55 \pm 5 $^{\circ}$ Cで4時間加熱し、その後解放4層の立ち上がった高さの平均を取る。

【0132】

【表1】

試料No.	前熱処理		後熱処理		冷却速度 $^{\circ}$ C/秒	支 持 体	
	温度 $^{\circ}$ C	時間 秒	温度 $^{\circ}$ C	時間 秒		平面性	立上カール mm
1-1	180	10	90	110	10	3	28
1-2	180	30	90	120	10	3	27
1-3	150	60	90	60	10	1	29
1-4	150	60	90	120	8.5	2	27
1-5	130	1	90	60	50	1	40
1-6	130	2	90	60	50	1	35
1-7	130	5	90	60	50	1	33
1-8	130	60	90	60	50	1	27
1-9	130	600	90	60	50	1	27
1-10	130	700	90	60	50	2	27
1-11	130	60	90	30	50	1	27
1-12	130	60	90	3	50	1	50
1-13	130	60	90	3	10	1	38
1-14	130	60	90	560	10	1	25
1-15	130	60	90	120	1	1	27
1-16	130	60	100	80	10	1	36
1-17	130	60	80	60	10	1	45
1-18	130	2	80	60	10	1	30
1-19	100	60	90	60	10	1	38
1-20	130	60	110	80	10	1	50
1-21	130	60	—	—	—	1	51
1-22	—	—	80	6	10	1	40

【0133】表1に示すように、本発明の熱処理を行うことにより、短時間で平面性の優れた、巻上カールの少ない支持体を得ることができることがわかる。

【0134】<写真感光露の塗設>上記の支持体フィルム試料1-1~1-22に、25W/($m^2/m:n$)のコロナ放電処理を施し、A面には、下記の印刷感材用の写真構成層を、B面には、下記の印刷感材用のバック層を順次形成し、写真感光材料試料2-1~2-2※

※2を得た。

【0135】【ハロゲン化銀乳剤塗布液E-m-1の調

製】温度40 $^{\circ}$ C、pH3.0の磷酸緩性雰囲気下で、銀塩EAgを1N-NaClで170mVに保持しながら記溶液Aに溶液Bと溶液Cをコントロールダブルジェット法で11分間で混合した。

【0136】

溶液A

ゼラチン 5.6g
 $HO(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_2)_mCH_2O)_n(CH_2CH_2O)_mH$
 (但しn+m=6)の10%エタノール溶液 0.56ml
 塩化ナトリウム 0.12g
 濃硝酸 0.43ml
 蒸留水 4.45ml

溶液B

硝酸銀 6.0g
 濃硝酸 0.208ml
 蒸留水 85.2ml

溶液C

ゼラチン 3g
 $HO(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_2)_mCH_2O)_n(CH_2CH_2O)_mH$
 (但しn+m=6)の10%エタノール溶液 0.3ml

(15)

特開平9-230537

27	28
塩化ナトリウム	20.2 g
ソジウムヘキサクロロゲート(1%水溶液)	
蒸留水	85.61 ml
溶液D	
ゼラチン	1.4 g
$\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_n(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (但し $n+m=6$) の10%エタノール溶液	0.14 ml
蒸留水	48.8 ml

得られたハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.12 μm

*ラザインデンを200 mg加えた。その後、各ハロゲン

で、単分散度は8~15%であった。

10 化銀乳剤を常法に従って水洗、脱塩し、防腐剤として溶

【0137】このようにして調製した乳剤に溶液Dを添加し、炭酸ナトリウムでpHを6.0に調整し、ついで

【0138】

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラ

溶液E

2-メチル-5-クロロイソチアゾール-3-オン	15 mg
純水	0.3 ml

上記乳剤に安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル

※え、炭布液の総量が303 mlになるよう純水で調整し

1,3,3a,7-テトララザインデンを200 mgとゼ

ハロゲン化銀乳剤炭布液Em-1を調製した。

ラチン8.6 gを加えた。更に、下記炭布用添加剤を加※

【0139】

サポニン33% (W/V) 水溶液	2.2 ml
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20% (W/V) 水溶液	2.2 ml

1-デシル-2-(3-イソペンチル)サクシネート-2-スルホン酸ナトリウム4% (W/V) 水溶液	0.3 ml
---	--------

ポリマ-ラテックス20% (W/V) エマルジョン液

(平均粒径0.25 μm; シクロヘキシル-メタクリレート、

イソノニルアクリレート、グリシジルアクリレートとステレン

-イソブレンスルホン酸のコポリマー) 31.8 ml

ヒドラジン誘導体(Hd)2% (W/V) メタノール溶液 7.5 ml

アミン化合物(Am)5% (W/V) 水溶液 4 ml

クエン酸7% (W/V) 水溶液 0.4 ml

p-C₆H₄C₆H₄O(C₆H₄C₆H₄O)_nHの2% (W/V) 水溶液 26.5 ml

2-メルカプトヒポキサンチン0.5% (W/V) アルカリ水溶液

4 ml

エチレンジアミン4-酢酸ナトリウム5% (W/V) 水溶液 10 ml

スピロビス(3,3-ジメチル-5,6-ジヒドロキシインダン)の

5% (W/V) メタノール溶液 1.5 ml

ハイドロキノン20% (W/V) 水溶液 2.5 ml

スチレンスルホン酸とマレイン酸の水溶性コポリマーの4% (W/V)

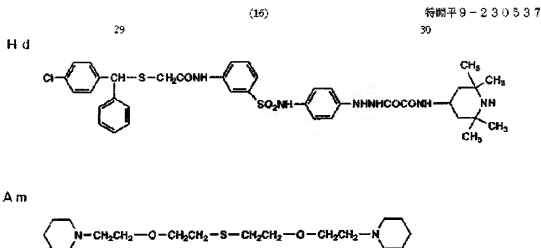
水溶液 4 ml

2-メチル-5-クロロイソチアゾール-3-オンの5% (W/V)

メタノール溶液 0.1 ml

【0140】

【化2】



【0141】〔中間層用塗布液M-1の調製〕下記添加剤を調整して中間層用塗布液M-1を調製した。
剤を添加混合し、総量が1414mlになるよう純水で＊

【0142】

ゼラチン 12% (W/V) 水溶液	250ml
サポニン 33% (W/V) 水溶液	12.3ml
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20% (W/V) 水溶液	12.3ml
クエン酸 7% (W/V) 水溶液	3ml
ジメジソン S 2% (W/V) メタノール溶液	20ml
レゾルシン 20% (W/V) 水溶液	40ml
ガーリック酸プロピルエステル 10% メタノール溶液	60ml
下記染料 E の 2% (W/V) 水溶液	700ml
スチレンスルホン酸とマレイン酸の水溶性コポリマーの 4% (W/V) 水溶液	22.7ml
2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールの 0.1% (W/V) 水溶液	6ml
下記染料分散液 Bu	250ml

〔保護層用塗布液P-1の調製〕下記添加剤を添加混合し、総量が1414mlになるよう純水で調整して保護層用塗布液P-1を調製した。

【0143】

ゼラチン 12% (W/V) 水溶液	250ml
1-デシル-2-(3-イソペンチル) サクシネート-2-スルホン酸ナトリウム 4% (W/V) 水溶液	50ml
NaCl 10% 水溶液	22ml
不定型シリカ (平均粒径 3.5 μm)	2g
不定型シリカ (平均粒径 6 μm)	4g
p-C ₆ F ₄ SO ₃ Na の 0.08% メタノール溶液	70ml
クエン酸 7% (W/V) 水溶液	5.1ml
ジメジソン S 2% (W/V) メタノール溶液	20ml
下記染料 E の 2% (W/V) 水溶液	700ml
スチレンスルホン酸とマレイン酸の水溶性コポリマーの 4% (W/V) 水溶液	22.7ml
2-プロモ-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールの 0.1% (W/V) 水溶液	6ml
下記染料分散液 Bu	250ml

〔染料分散液Buの調製〕下記染料Seを100mg/mlの塗布付き量になる量、酢酸エチル200mlに溶解した液とゼラチン30g、クエン酸147mg、イン

50
プロピルナフタレンスルホン酸400mg、及びブフェール3gを純水で250mlに溶解した液をPD分散機で分散後、減圧加熱しながら酢酸エチルを除去。純水で

31

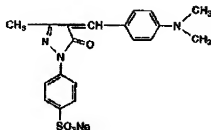
(17)

特開平9-230537

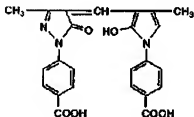
250m lに仕上げ後冷却セットして染料平均粒径0. *【0144】
20μmの染料分散液を調製した。 * 【化3】

32

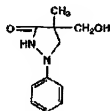
染料E



染料S e



ジメジンS



【0145】〔バック層塗布液BC1の調製〕下記 ※で調整してバック層塗布液BC1を調製した。
添加剤を添加混合後、総量が895mlになるよう純水※ 【0146】

ゼラチン	32.4g
純水	696ml
下記染料Cの6% (W/V) 水溶液	64ml
下記染料Dの5% (W/V) 水溶液	24ml
サポニン33% (W/V) 水溶液	6.6ml
ポリマーラテックス20% (W/V) エマルジョン液 (平均粒径0.10μmのシクロヘキシルメタクリレート、 イソニルアクリレート、グリシジルアクリレートとステレンー イソブレンスルホン酸のコポリマー)	33.6ml
酸化亜鉛の10% (W/V) 固体微粒分散液 (平均粒径0.15μm)	10ml
下記化合物Fの固体微粒分散液 (平均粒径0.1μm)	10ml
クエン酸7% (W/V) 水溶液	3.8ml
ステレンスルホン酸ナトリウム4% (W/V) 水溶液	23ml

33

(18)

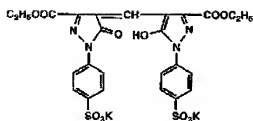
特開平9-230537

【0147】

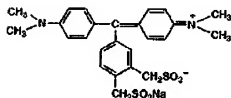
* * 【化4】

34

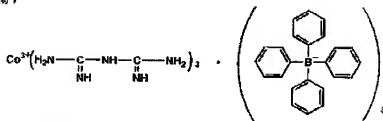
染料 C



染料 D



化合物 F



【0148】（バックング保護膜用塗布液B P1の調製） ※調製した。
 塗）下記添加剤を添加混合後、総量が711mlになる 【0149】
 よう純水で調整してバックング保護膜用塗布液B P1を※

ゼラチン	24.9g
純水	605ml
メタクリル酸メチル（平均粒径7μ）の2%（W/V）分散液	72ml
1-デシル-2-（3-イソペンチル）サクシネート-2-	
スルホン酸ナトリウム4%（W/V）水溶液	11ml
グリオキサール4%（W/V）水溶液	4ml
【バックング膜インライン添加用硬膜剤液B H1の調製】	
純水	27.22ml
メタノール	1.5ml
硬膜剤 H1	1.28ml
NaCl	0.005g

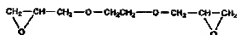
上記添加剤を混合して保護膜塗布液に塗布直前にインラインで混合添加する硬膜剤液B H1を30ml調製した。 【0150】
 【化5】

35

(19)

特開平9-230537

硬膜剤 H1



【0151】（写真感光材料試料No. 2-1~2-22の作成）

先に得られた下引済み支持体試料1-1~1-22を用いて写真感光材料試料No. 2-1~2-22

上記ハロゲン化銀乳剤塗布液E-1をゼラチン乾燥重量1.0g/m²、銀付量3.5g/m²になるように、中間層用塗布液M-1をゼラチン乾燥重量0.3g/m²になるように、保護膜用塗布液P-1をゼラチン乾燥重量0.3g/m²になるように同時塗布した。その際にインラインで硬膜剤H-1を添加した。

【0152】同時に支持体の反対側にバックリング層用塗布液BC-1をバックリング層インライン添加用硬膜剤液BH1と前記記載の仕上げ比率で塗布直前に混合しながらゼラチン乾燥重量が1.8g/m²になるように、バックリング保護層用塗布液BP-1をゼラチン乾燥重量が0.5g/m²になるように重畳塗布した。全ての塗布液を35℃の塗布液温度で塗布後、5℃の冷風で6秒間処理しセットさせ、乾燥温度35℃以下、フィルム表面温度20℃以下を保つ条件を順次コントロールして両面の塗布層を2分間で乾燥し、乾燥終了後20秒以内に乾燥温度50℃、露点-5℃で50秒間処理した。

【0153】（1）乳剤付き試料の立上カール

乳剤塗布後の試料を23℃、55%RHの条件下で24*

*時間調整した後に50mm×210mm（巾×長さ）に断裁し直径が2インチのコアに巻き込む。これをバリア包装した後に、55度で4時間加熱し、その後解放4時間の立ち上がった高さの平均を取る。

【0154】（2）処理前後の寸法変化

乳剤塗布後の試料を23℃、55%RHの条件下で24時間調整した後に50mm×610mm（巾×長さ）に断裁しガラス乾板上に560mm間隔で引かれた線を、得られたサンプルで返し露光をしこれをコニカオートマチックフロセッサーGR-48の乾燥温度を42℃に設定して処理した後に再び23℃、55%RHの条件下で24時間調整し原価のガラス乾板の線とのズレを測定した。

【0155】（3）乳剤塗布ムラの評価

乳剤塗布後の試料に175線の網点密度70%の原価を用いて、返し網点密度が30%となるように露光した後、（2）と同様の処理を行い、得られたサンプルをライトテーブルの上に並べて目視で評価した。

【0156】1：濃度ムラが全く観察されない

2：濃度ムラが僅かに観察される

3：濃度ムラが発生している。

【0157】

【表2】

試料地	乳 剤 付 フィ ル ム		
	乳剤塗布ムラ	立上カール mm	寸法安定性係数とのズレ (μm)
2-1	3	56	115
2-2	3	54	112
2-3	1	51	99
2-4	2	55	103
2-5	1	68	122
2-6	1	66	120
2-7	1	64	118
2-8	1	54	99
2-9	1	54	96
2-10	3	54	110
2-11	1	54	97
2-12	1	70	120
2-13	1	62	115
2-14	1	50	96
2-15	1	54	99
2-16	1	68	117
2-17	1	70	125
2-18	1	58	100
2-19	1	52	96
2-20	1	50	93
2-21	1	74	125
2-22	1	69	123

【0158】表2に示すように、本発明の熱処理を施した支持体を用いた写真感光材料は、比較試料に比べて、優れた平面性及び少ない巻癖カール、優れた寸法安定性を有することが分かる。

【0159】

【発明の効果】下引塗布乾燥後乳剤塗布前までに、130℃±20℃の温度で2秒以上5分以下で熱処理しかつ、Tg以上Tg+30℃以下の温度で5秒以上5分以下で熱処理することにより、機械的強度、寸法安定性に優れ、かつ巻癖カールの少ない2軸延伸ポリエステルか

(20)

特開平 9-230537

37

38

らなる写真用支持体を得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// C 08 J 5/18

識別記号
C F D

序内整理番号

F I
C 08 J 5/18

技術表示箇所
C F D

37

(20)

特開平 9-230537

らなる写真用支持体を得ることができた。

38

フロントページの続き

<51>Int.Cl.⁸

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 8 J 5/18

C F D

C 0 8 J 5/18

C F D